

## ポリエステル製造法

特 願 昭 37-30742  
 出 願 日 昭 37. 7. 19  
 発 明 者 喜多稔  
 滋賀県滋賀郡堅田町大字本堅田  
 1300の1  
 同 谷口輝男  
 同 所  
 出 願 人 東洋紡績株式会社  
 大阪市北区堂島浜通2の8  
 代 表 者 谷口豊三郎  
 代 理 人 弁理士 安達世股 外1名

## 発明の詳細な説明

本発明はポリエステル、特に高重合度ポリエステルを製造する方法に関し、ことに新規なる触媒を用いて上記ポリエステルを製造する方法に関する。

従来、ポリエステルの製造において重縮合反応は無触媒では非常に長時間を要するので、これを短縮させるために各種触媒が用いられている。例えば三酸化アンチモン、酢酸カドミウムなどが一般に用いられる。しかしこれらの触媒を用いると相対粘度1.30乃至1.35程度のポリエステルは得られるが、それ以上の相対粘度を有するポリエステルを得ることは非常にむずかしい。

本発明者等はポリエステルの製造における重縮合触媒について種々研究の結果、新規な触媒として蓚酸チタニル化合物が優秀であることを見出した。本発明はこれに関し、ポリエステルの製造に当たり、重縮合触媒として蓚酸チタニル化合物を用いることを特徴とする。

テレフタル酸、イソフタル酸等の二塩基酸またはこれらのエステル、酸塩化物等の機能的誘導体とエチレングリコール、テトラメチレングリコール等のグリコール類またはこれらのオキサイド、炭酸エステル等の機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換および重縮合させることによりポリエステルが得られる。この場合二塩基酸成分およびグリコール成分を各1種類のみ用いれば単一ポリエステルが得られ、二塩基酸成分お

よびグリコール成分の少くとも一方を2種類以上混合してエステル化またはエステル交換させ、これを重縮合させれば混合コーポリエステルが得られる。また単一ポリエステルまたは混合コーポリエステルの初期縮合物2種以上を重縮合させれば、整列コーポリエステルが得られる。本発明でいうポリエステルとはこれら三者を総称した意味である。

このポリエステルの製造に当たり、本発明では蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルリチウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム、蓚酸チタニルバリウム、蓚酸チタニル亜鉛、蓚酸チタニル鉛等の蓚酸チタニル化合物を重縮合触媒として用いる。

上記蓚酸チタニル化合物は例えば次のごとくにして製造し得る。膠状のチタン酸を高温で例えば蓚酸カリウムに溶解反応させた後、水溶液より再結晶すれば蓚酸チタニルカリウムの白色微針状結晶が得られる $[K_2(TiO)(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]$ 。他の蓚酸チタニル化合物は蓚酸チタニルアルカリを相当する金属塩化物との複分解反応によつて簡単に合成できる。かかる蓚酸チタニル化合物を製造する方法については例えばZ. Anorg. Chem. 第26巻第239頁、およびCompt. rendus 第116巻第1513頁(1893年)に記載されている。一般にこれらの蓚酸チタニル化合物は白色微細結晶であるが、金属イオンが色を呈する金属の塩の場合、その金属イオンの薄い色を呈する。

触媒添加の時期は原料の仕込の際より重縮合反応初期までの適当な時期にとり得る。添加量には特に制限はないが、生成ポリエステルに対して0.0005乃至5(重量)%, ことに0.001乃至0.1(重量)%が適当である。勿論、この蓚酸チタニル化合物と従来公知の重縮合触媒とを併用してもよい。

本発明の重縮合触媒を用いれば短時間の重縮合反応にて従来一般の重合度を有するポリエステルが得られ、高重合度のポリエステルも比較的容易に得られる。例えば相対粘度1.60乃至1.70程度のテレフタレート系ポリエステルを得ることもさして困難ではない。また非常に高重合物の作りにくいポリエチレンイソフタレートの製造においても

相対粘度1.30程度のものが比較的容易に得られる。

本発明でいう相対粘度とは30℃で測定したフェノール-テトラクロロエタン(6:4)の混合溶剤を用いたポリマー濃度0.400 g/100 mlの溶液の粘度と同温度の溶剤そのものの粘度との比をいう。

以下実施例によつて本発明を詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例中部とあるのは重量を表わす。

#### 実施例 1

ジメチルテレフタレート9部、ジメチルイソフタレート1部およびエチレングリコール10部を、生成物留去装置付反応容器に入れ、酢酸マンガニン $(\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  0.003部を添加して窒素雰囲気中で200℃に加熱しながら生成したメタノールを留去した。このエステル交換反応での理論量のメタノールが留出後、反応容器内を徐々に減圧して過剰のエチレングリコールを留去し、酢酸チタニルカリウム $(\text{K}_2(\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}))$  0.003部を添加した。次にこれを275℃に加熱し、0.1mmHgの減圧下で4時間、同温度で重縮合させ相対粘度1.45のコポリエステルを得た。また、同じ条件で6時間重縮合させたところ相対粘度1.65のコポリエステルが得られた。

一方、同上の方法で酢酸チタニルカリウムの代わりに三酸化アンチモンを添加した場合、6時間重縮合反応させても相対粘度1.33のコポリエ

テルしか得られなかつた。

#### 実施例 2

ジメチルテレフタレート1.0部とエチレングリコール10部とを実施例1と同様の方法でエステル交換させ、過剰のエチレングリコールを減圧留去後、酢酸チタニルアンモニウム $(\text{NH}_4)_2(\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  0.003部を添加し、275℃、0.1mmHgで3時間反応させて相対粘度1.32のポリエステルを得た。

#### 実施例 3

ジメチルイソフタレート10部およびエチレングリコール10部に酢酸マンガニン0.003部を添加し、実施例1と同様の方法でエステル交換および重縮合を行つたところ、重縮合時間5時間で相対粘度1.30のポリエステルが得られた。

一方、重縮合触媒として酢酸チタニルカリウムの代わりに三酸化アンチモンや酢酸カドミウムを用いた場合、反応時間を長くしても、反応温度を高くしても、着色物質や環状二量体の生成が増加するだけで、相対粘度1.20以上のポリエステルは得られなかつた。

#### 特許請求の範囲

1 二塩基酸またはそれらの機能的誘導体の1種または2種以上とグリコール類またはそれらの機能的誘導体の1種または2種以上とよりポリエステルを製造するに当たり、重縮合触媒として酢酸チタニル化合物を用いることを特徴とするポリエステル製造法。